

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- ① BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
  - GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2001年10月4日 (04.10.2001)

PCT

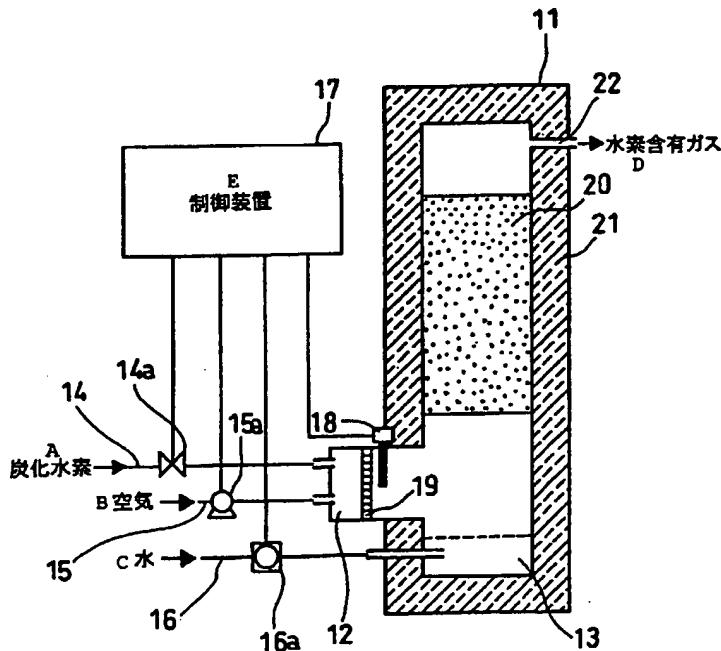
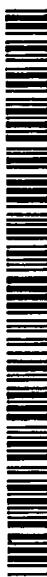
(10)国際公開番号  
WO 01/73878 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/04, 8/06, C01B 3/38 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02375
- (22) 国際出願日: 2001年3月23日 (23.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-87996 2000年3月28日 (28.03.2000) JP  
特願2000-236766 2000年8月4日 (04.08.2000) JP
- (72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 藤井康浩 (FUJII, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒745-0802 山口県徳山市栗屋浜601-53 Yamaguchi (JP). 保坂正人 (HOSAKA, Masato) [JP/JP]; 〒530-0043 大阪府大阪市北区天満1-19-15-901 Osaka (JP). 富澤 猛 (TOMIZAWA, Takeshi) [JP/JP]; 〒630-0123 奈良県生駒市真弓南1丁目12-12 Nara (JP). 鶴飼邦弘 (UKAI, Kunihiro) [JP/JP]; 〒630-0213 奈良県生駒市東生駒2-207-97 Nara (JP). 田口 清 (TAGUCHI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒570-0008 大阪市西区土佐堀2-10-10

[統葉有]

(54) Title: DEVICE FOR PRODUCING HYDROGEN AND METHOD OF OPERATING THE SAME

(54)発明の名称: 水素製造装置およびその運転方法



A...HYDROCARBON  
B...AIR  
C...WATER  
D...HYDROGEN-CONTAINING GAS  
E...CONTROLLER

(57) Abstract: A method for operating a device for producing hydrogen for use in a fuel cell system for electric power generation, which comprises stopping the device by a procedure wherein the flow rate of a hydrocarbon fuel is gradually reduced and simultaneously the flow rate of water is gradually increased, while maintaining the flow rate of an oxidizing gas at a constant level, and water and the oxidizing gas are stopped after the hydrocarbon fuel is stopped. The method allows the avoidance of the deactivation of a catalyst due to the increase of its temperature beyond the limitation of heat resistance, the danger of the formation of a mixture of a hydrocarbon fuel as a raw material with an oxidizing gas containing oxygen, and the like, which may be caused when flow rates of the hydrocarbon fuel, the water and the oxidizing gas are randomly reduced.

WO 01/73878 A1

[統葉有]



阪府守口市八雲北町2-26-3 松雲寮 Osaka (JP). 庄野  
敏之 (SHONO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒 619-0237 京都  
府相楽郡精華町光台 7-26-6-1 Kyoto (JP). 吉田 豊  
(YOSHIDA, Yutaka) [JP/JP]; 〒 518-0746 三重県名張  
市梅が丘北1-308 Mie (JP). 北河浩一郎 (KITAGAWA,  
Koichiro) [JP/JP]; 〒 571-0064 大阪府門真市御堂町  
25-3 松幸寮 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒 541-0041 大阪府  
大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka  
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

水素製造装置を停止する際に、原料である炭化水素系燃料、水および酸素を含有する酸化剤ガスの流量を各々下げる。このとき無秩序に流量を下げるとき、触媒の温度が急速に上昇して耐温度限界を超え活性を失う。また、装置内に残留した炭化水素系燃料が停止後に酸化剤ガスと混合するなどして危険を生じる。

そこで、本発明は、運転停止の際に、酸化剤ガスの流量は一定に維持したまま炭化水素系燃料の流量を下げてゆくとともに水の流量を上げてゆき、炭化水素系燃料を停止した後に水と酸化剤ガスを停止する制御を行うこととした。

## 明細書

### 水素製造装置およびその運転方法

#### 技術分野

本発明は、炭化水素系燃料を改質して得られる水素と酸素を反応させて発電する燃料電池発電システムに用いられる水素製造装置およびその運転方法に関する。

#### 背景技術

燃料電池発電システムは、効率の良いエネルギー変換システムとして民生分野で期待されている。この燃料電池発電システムの代表的な例では、天然ガスやLPG、アルコール、灯油などの入手の容易な炭化水素系燃料から触媒反応によって水素を生成する水素製造装置を内蔵する。水素を生成する方式の一つであるオートサーマル方式では、触媒を充填した改質器に炭化水素系燃料と水と空気などの酸素を含有する酸化剤ガスを供給して、炭化水素系燃料の水蒸気改質反応と炭化水素の酸化反応を同時に進行させる。そして、主に水蒸気改質反応によって水素が生成する。水蒸気改質反応は、約700℃以上の高温で進行する吸熱反応であるため、必要な熱量を発熱反応である酸化反応で賄う。オートサーマル方式の特長は、装置の起動や停止にかかる時間が比較的短いことが挙げられる。しかし、定常運転される発電所などと違い、家庭内コジェネレーションシステムなどの民生分野では、頻繁な起動や停止を安全に行えることが要求される。

水素製造装置を停止しようとするときには、原料である炭化水素系燃料、水、および酸化剤ガスの流量を各々下げる事になる。この際、そ

これらの流量を無秩序に下げると、触媒の温度が急速に上昇して耐温度限界を超え、触媒の活性を失わせてしまうという問題がある。また、装置内に残留した炭化水素が、装置停止後に、酸化剤ガスと混合するなどして危険を生じるという問題がある。

また、この種の水素製造装置の原料に用いられる炭化水素系燃料には、微量の硫黄化合物が含まれている。従って、これらの原料を改質器に直接導入すると、改質触媒、CO変成触媒等が被毒し、性能劣化に至る。そのため、前述の硫黄化合物を除去する方法として、改質触媒の上流側に、酸化亜鉛などの遷移金属酸化物やゼオライトなどを配置し、これにより脱硫する方法が提案されている。その脱硫方式には化学脱硫方式と物理吸着方式がある。金属酸化物を用いる化学脱硫反応では、金属酸化物を約400℃の高温に保持する必要がある。また、ゼオライトなどの物理的吸着剤による脱硫では、原料ガスに含有される水蒸気などにより吸着置換が起こり、原料ガスから硫黄化合物の脱離が生じるため、下流の触媒が被毒される可能性がある。また、ゼオライト系吸着剤を用いる場合、酸化亜鉛などの化学反応脱硫に比べ脱硫量に対する吸着剤容積が大きくなり、装置をコンパクト化する点では問題がある。従って、改質部の後部、またはCO変成部の既存の熱源を用いて、改質部の下流側において金属酸化物により化学脱硫する方法が望まれている。そのためには、含硫黄化合物に対して耐久性を有する改質触媒や触媒使用条件の確立が急務である。

本発明は、これらの点に鑑み、触媒温度を急速に上昇させずに原料流量を下げ、かつ停止後に炭化水素系燃料が残留しない停止操作を行うことができる水素製造装置を提供することを目的とする。

本発明は、また改質器の下流で効率的な脱硫が行える水素製造装置を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明は、少なくとも炭化水素系燃料と水と酸素を含有する酸化剤ガスを原料とする触媒反応により水素含有ガスを生成する燃料電池発電システム用水素製造装置の運転方法において、装置の運転を停止する際に、酸化剤ガスの流量は一定に維持したまま炭化水素系燃料の流量を下げてゆくとともに水の流量を上げてゆき、炭化水素系燃料を停止した後に水と酸化剤ガスを停止する。

本発明は、改質触媒層、その上流に設けた予混合室および気化室を有する改質器、各々流量調整装置を有し前記予混合室に連結された炭化水素系燃料の供給部および酸素を含有する酸化剤ガスの供給部、流量調整装置を有し前記気化室に連結された水供給部、並びにそれぞれの流量調整装置を制御する制御装置を具備し、前記制御装置は、装置の運転を停止する際に、酸化剤ガスの流量は一定に維持したまま炭化水素系燃料の流量を下げてゆくとともに水の流量を上げてゆき、炭化水素系燃料の供給を停止した後に水と酸化剤ガスの供給を停止するように前記各流量調整装置を制御する水素製造装置に関する。

さらに、前記触媒層上流部の温度を検出する温度検知部を具備し、装置の運転を停止する際に、前記制御部は、前記温度検知部の検出する温度が下降しないとき水の流量の増加量を上げる制御を行うように構成するのが好ましい。

本発明の水素製造装置は、また、前記触媒層上流部の温度を検出する温度検知部を具備し、装置の運転を停止する際に、前記制御部は、前記温度検知部の検出する温度が予め定めた上限値に達したとき水の流量の増加量を上げる制御を行うように構成されるのが好ましい。

前記上限値は、900°C以上1200°C以下であるのが好ましい。

前記改質器は、少なくとも白金を含む改質触媒層を有し、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種の金属の酸化物を有する脱硫部が改質器より下流に設置されていることが好ましい。

前記改質触媒の担体が酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも一方を含み、触媒層の温度600℃～800℃で改質反応が行われることが望ましい。

前記脱硫部は、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、および $ZnO$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種の脱硫剤を含むことが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の実施の形態1における水素製造装置の構成図である。

図2は本発明の実施の形態2における水素製造装置の構成図である。

図3は本発明の実施例および比較例における水素製造装置の触媒層上流の温度の時間変化を示すチャートである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

#### 実施の形態1

図1は本発明による水素製造装置の一実施の形態の構成を示す。図1において、11は改質触媒を充填して高温の触媒反応により水素含有ガスを生成する改質器を表す。この改質器11は、上部から順に、生成する水素含有ガスを取り出す水素含有ガスの出口22、改質触媒層20および気化室13を有し、改質触媒層20と気化室13との間の側部には

予混合室12を有する。予混合室12は、炭化水素の供給路14および酸化剤ガスとしての空気の供給路15と連結され、供給された炭化水素と空気を混合する。電気ヒータ線による着火器18と触媒予熱用燃焼器19は、装置の起動時に触媒層20および気化室13を加熱するために用いられる。炭化水素の供給路14には炭化水素の流量を可変にする比例弁14aが、また空気の供給路15には空気量を可変にするプロワ15aがそれぞれ備えられている。また、気化室に連結された水の供給路16には、水量（水蒸気量）を可変にするポンプ16aが設けられている。制御装置17は、比例弁14a、プロワ15a、ポンプ16a、および着火器18を含む補機類を制御する電気回路による制御装置である。

水素製造装置の主要な構造は、耐熱性のステンレス鋼で製作され、改質器11はステンレス鋼の外壁を断熱材21で被覆している。触媒層20は、例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族金属の活性粒子をセラミック製担体に担持したものを用いる。本実施の形態の水素製造装置の定常運転時は、炭化水素と空気と水蒸気の混合気を触媒層20に供給し、そこで水蒸気改質反応と酸化反応を起こさせ、出口22から水素含有ガスを取り出す。触媒層の温度は、通常700℃以上に保たれる。

次に、本装置の運転条件を示す。本例では炭化水素原料として、都市ガスとして用いられる天然ガスの主成分であるメタンを用いる。本装置の起動時は、メタンと空気の流量の比をおよそ1:10となるよう、制御装置によって比例弁14aおよびプロア15aを制御する。一例として、メタンを1L/min、空気を10L/minで供給し、電気ヒータ線による着火器18を作動させて触媒予熱用燃焼器19を稼働させて、触媒層20と気化室13を昇温させる。触媒層が反応を開始できる所定

の温度に達した後に、定常運転に移行する。メタンを用いた運転条件の一例では、定常運転時においてメタンと空気と水蒸気の流量の比を 1 : 3 : 1 となるよう、制御装置 17 によって比例弁 14a、プロワ 15a およびポンプ 16a を制御する。本例では、メタンを 10 L/min、空気を 30 L/min、水蒸気を 10 L/min とする。この時の触媒層上流面の温度は約 740 °C となる。定常時の生成ガスには、水素とともに窒素と一酸化炭素と二酸化炭素とが含まれ、各々の比は乾式で 8 : 8 : 1 : 2 であり、さらにわずかな残留メタンと水蒸気が含まれる。定常運転は、概ね数時間の一定条件での継続運転である。本装置の運転停止時は、制御装置 17 によって、比例弁 14a、プロワ 15a およびポンプ 16a を制御し、空気の流量は一定に維持したままメタンの流量を下げてゆくとともに水蒸気の流量を上げてゆき、炭化水素系燃料の供給を停止した後に水蒸気と空気の供給を停止する。この運転停止方法の実施例は、比較例とともに後述する。

## 実施の形態 2

図 2 は本発明による水素製造装置の他の実施の形態の構成を示す。図 2 に示す装置の構成は、図 1 とほとんど同様なので、異なる点のみ説明する。本装置は、触媒層上流部の温度を検知して制御装置 17 に電圧値を信号として与える熱電対 31 を新たに設けている。本装置の運転条件は、実施の形態 1 と同様である。炭化水素、空気、および水蒸気の各流量は、制御装置 17 で管理している。制御装置 17 は、実験値に基づいて炭化水素系燃料の流量の減少分から水蒸気流量の增加分を求める算式を内部に記憶している。運転を停止する際には、空気流量を一定に維持したまま炭化水素系燃料の流量を下げてゆくとともに、逐次的に炭化水素系燃料の流量の減少分を算式に与え、その結果得られた値を水蒸気流

量の増加分として水蒸気流量を上げてゆく制御を行う。また、制御装置 17 では、逐次的に触媒層上流部の温度によって計算式の係数を変化させる。触媒層上流部の温度が下降しないとき、つまり上昇するときは変化しないときには、計算式の係数を変化させて水蒸気流量の増加量を上げる制御を行う。

このように本例では、炭化水素系燃料の流量および水蒸気流量を変化させるに際して、触媒層上流部の温度を反映させるようにしたので、計算式が固定では不都合な場合に有効である。例えば、装置の起動運転停止を長期間繰り返した後、触媒活性が経時的に下がってきてている場合や、炭化水素原料の成分が変動する場合には、初期に求めた計算式に固定して制御していると、触媒層上流部の温度が初期よりも上昇してしまうことがある。本実施の形態の構成によって、その時の触媒活性や反応の状況に応じて水蒸気流量を制御して触媒層温度を上昇させないようにすることができる。ここに前記の計算式としては、例えば、次のようなものがある。

$$\Delta (\text{H}_\text{C}) \cdot (a T + b T^2 + c T^3) = \Delta (\text{H}_2\text{O})$$

ただし、 $\Delta (\text{H}_\text{C})$  は炭化水素系燃料の変化量、 $\Delta (\text{H}_2\text{O})$  は水蒸気の変化量を表し、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は定数である。

### 実施の形態 3

本発明による水素製造装置のさらに他の実施の形態を説明する。本実施の形態は、実施の形態 2 とほとんど同様なので異なる点のみ説明する。制御装置 17 は、触媒の使用上限温度、例えば 900 ℃を記憶させておく。運転を停止する際には、空気流量を一定に維持したまま炭化水素流

量を下げてゆくとともに、逐次的に炭化水素系燃料の流量の減少分を算式に与え、その結果得られた値を水蒸気流量の増加分として水蒸気流量を上げてゆく制御を行う。また、制御装置 17 では、逐次的に触媒層上流の温度によって計算式の係数を変化させる。触媒層上流の温度が上記の 900 ℃に達したときは、計算式の係数を変化させて水蒸気流量の増加量を上げる制御を行う。また、触媒層上流部の温度とともに、水蒸気流量に対してループ制御を行って調節し、その結果として水蒸気流量の増加量を上げて、使用上限温度を大きく越えることのないよう制御することもできる。本例の構成により、装置の停止の際の触媒の熱劣化を確実に防止することができる。

次に本発明の装置の運転停止操作の実施例を比較例とともに示す。

### 実施例 1

図 3 は触媒層上流面の温度変化の様子を示すチャートである。図 3 の横軸に運転停止操作開始からの経過時間、縦軸に触媒層上流部の温度をとった。

実施の形態 1 に記載の定常運転から、空気は定常値の 30 L / min を維持したまま、始めにメタンを定常値の 10 L / min から毎秒 0.2 L / min の割合で徐々に流量を下げるとともに、水蒸気を定常値の 10 L / min から毎秒 0.2 L / min の割合で徐々に流量を上げた。停止操作開始から 50 秒後にメタンを停止した。メタンの停止から 10 秒後に水蒸気を停止し、5 分後に空気を停止した。この停止操作で、触媒層の上流面の温度は図 3 の a に示すように異常な温度上昇を示さず、触媒に悪影響を及ぼさずに運転停止することができた。また、メタン停止後も空気を流通したことにより装置内に可燃ガスが滞留することも防止できた。

## 比較例 1

実施例 1 とは異なる運転停止操作を比較例として示す。実施の形態 1 記載の定常運転から、空気を  $30 \text{ L}/\text{min}$ 、水蒸気を  $10 \text{ L}/\text{min}$  にそれぞれ維持したままで、メタンの流量を実施例 1 と同様の割合の毎秒  $0.2 \text{ L}/\text{min}$  で徐々に下げて 50 秒後に停止した。メタンの停止から 10 秒後に水蒸気を停止し、5 分後に空気を停止した。この停止操作で、触媒層の上流面の温度は図 3 の b に示すように急速に上昇した。これは、メタン流量が減少しても空気量により規定される酸化反応量（燃焼量）が維持されるため、触媒上で定常時よりも触媒層上流側の狭い範囲で定常時と等量の発熱反応が起こることによると考えられる。触媒は使用温度限界である  $900^\circ\text{C}$  を越えたため、主に触媒層の上流部で触媒粒子が焼結するなどして活性が低下した。一般にこのような原因による触媒の活性低下は回復し難い。

## 比較例 2

実施の形態 1 記載の定常運転から、水蒸気の流量を定常値に維持したまま、メタンを定常値の  $10 \text{ L}/\text{min}$  から毎秒  $0.2 \text{ L}/\text{min}$  の割合で徐々に流量を下げるとともに、空気を定常値の  $30 \text{ L}/\text{min}$  から毎秒  $0.2 \text{ L}/\text{min}$  の割合で徐々に流量を上げた。停止操作開始から 50 秒後にメタンを停止した。メタンの停止から 10 秒後に水蒸気を停止し、5 分後に空気を停止した。この停止操作でも、触媒層の上流面の温度は、図 3 の c に示すように、急速に上昇した。これは次のように考えられる。すなわち、定常時の空気流量はメタンの完全燃焼（酸化反応）を想定した比率に対して空気過小である。メタンの水蒸気改質反応よりも酸化反応の方が反応速度が大きいため、停止操作開始直後は空気

量の増加により酸化反応量が増加して定常時よりも発熱反応が増加したのである。触媒は広い範囲で温度限界である900°Cを越えたため、触媒粒子が焼結するなどして活性が低下した。

### 比較例 3

実施の形態1記載の定常運転から、メタンの流量を定常値に維持したまま、空気を毎秒0.6 L/m i nの割合で下げるとともに、水蒸気の流量を毎秒0.6 L/m i nの割合で増加して50秒後に空気を停止した。空気の停止から5分後に水蒸気を停止し、10分後にメタンを徐々に停止した。この停止操作で、触媒層の上流面の温度は、図3のdに示すように、異常な温度上昇を示さず、触媒に悪影響を及ぼさずに運転停止することができた。しかし、装置内にメタンが残留しており、これを除去しようとして空気を流入させると、可燃性の混合気が生じる危険がある。

以上の実施例と比較例から、装置の運転を停止する際に、空気の流量は一定に維持したままメタンの流量を下げてゆくとともに水蒸気の流量を増加させなければ、触媒に悪影響を与えたり危険を生じたりする可能性があることがわかる。

ここで、水蒸気の流量増加分は、メタンの流量減少分を補償する値にする必要がある。実施例1と比較例1の違いは、水蒸気流量を上げるか一定に維持するかである。比較例1で触媒温度が急速に上昇したのは、水蒸気流量を上げずにメタンの流量のみ下げることで、気体の全流量は変化するとともに反応量も変化し、触媒上の熱的な収支が変わったのが原因と考えられる。水蒸気流量の増加分は、炭化水素系燃料の流量の減少分を所定の算式に与えて得た値とし、所定の算式はこうした変化を補

償するよう決定する。実施例1では、一例としてメタンの流量減少分と等しいとした。ただし、本例の条件がすべての場合に当てはまるのではなく、触媒の量や材質、形状、装置の熱容量や材質、形状、気体流量等の条件により変更して実施する。例えば、実機での実験やシミュレーションをもとにして所定の算式を決め、その算式に基づいて流量制御を行う。なお、流量の制御は手動でも行えるし、制御装置17で管理しても行える。

## 実施例2

本実施例では、炭化水素系燃料に含まれる硫黄化合物を改質部の下流に設置した脱硫部で脱硫するように構成した水素製造装置において、最適な改質触媒、改質反応条件および脱硫剤について検討した。

まず、硫黄化合物に対する触媒の耐久性について調べた。

Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Co、Ni、Cuの6種の元素につき、酸化アルミニウムに3重量%担持して触媒を調製した。Ptはジニトロジアンミン錯塩を用い、他の元素については硝酸塩を用いた。

まず、酸化アルミニウムを触媒金属塩溶液に含浸し、500℃にて1時間熱分解して触媒を担持させた。このような触媒金属を担持したアルミナ粉末を圧縮、破碎して8～15メッシュの粒状に成型した。

これを石英管に充填し、空間速度が10000 h<sup>-1</sup>になるようにメタン、水蒸気、および空気の混合ガスを石英管に導入した。メタンと水蒸気と空気のモル比は1：3：2.5とした。また、都市ガスの付臭剤成分であるターシャリーブチルメルカプタン（以下TBM）とジメチルスルフィド（以下DMS）をそれぞれ2.5 ppmになるよう添加した。石英管を管状炉に挿入し、炉温を800℃に保持し、メタンの転化率の経時変化を観察した。触媒は混合ガス導入前に、400℃において空間速度

$10000\text{ h}^{-1}$ で10%のH<sub>2</sub>を含むHeを流して、1時間水素還元した。

以上に示した評価を実験1とする。この結果を表1に示した。

表1

触媒	原料ガス導入 1時間後の転化率(%)	原料ガス導入 24時間後の転化率(%)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	98.0
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79.0	54.1
Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.4	62.2
Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.7	81.6
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.9	33.3
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.2	45.5
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.5	46.0
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.9	32.6

表1に示したように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にPtを担持した触媒は、他の触媒金属に比べ硫黄化合物に対する耐久性が高いことが示された。

なお、混合ガス中のTBMおよびDMSは、改質触媒に接触した後、硫化水素に転化した。また、改質部の下流に設置した脱硫部に、改質触媒の5倍の体積の脱硫剤V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、CuO、およびZnOをそれぞれ充填し、脱硫部の温度を400℃にして脱硫特性を調べた。その結果、いずれの脱硫剤の場合も脱硫部の下流において硫黄成分は検出されなかった。硫黄成分の検出にはガスクロマトグラフ法を用いた。最小感度は0.1 ppmである。

脱硫剤としては、酸化亜鉛が最も吸着容量が高く、脱硫剤として適していることがわかった。これにより改質触媒下流側の脱硫が可能であることが分かった。

次に原料ガス組成と白金触媒の硫黄化合物に対する耐久性との相関を調べた。

原料ガスのメタン、水、および空気のモル比を変化させた他は実験 1 に同じ条件で実験した。混合ガスの組成を変化させた際のメタンの転化率の経時変化を表 2 に示す。

表 2

CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O : Air モル比	原料ガス導入 1 時間後の転化率 (%)	原料ガス導入 24 時間後の転化率 (%)
1 : 3 : 1	60. 0	49. 3
1 : 3 : 2. 5	97. 5	98. 0
1 : 3 : 3	97. 7	97. 5
1 : 1 : 2. 5	67. 0	66. 4
1 : 2 : 2. 5	76. 9	74. 2
1 : 1 : 1	62. 8	49. 7
1 : 3 : 0	55. 5	40. 0
1 : 0 : 3	63. 5	59. 8

表 2 に示したように、空気および水のモル比が高いほど転化率は高く、空気量は触媒の劣化に著しい影響を与えた。したがって、活性面、性能劣化等を考慮して、原料ガスには水、空気の両方を含むことが不可欠である。また、メタン転化率、触媒の使用温度を考慮すると、水および空気の添加量が多いほど好ましい。

次に触媒温度と、硫黄化合物に対する触媒の耐久性との相関を調べた。触媒は 3 重量 % の Pt を担持した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、実験 1 と同じ方法で行った。この際、電気炉温度を 500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃ の 6 通りに変化させ、触媒上流の表面温度を測定

した。触媒温度を変化させた際のメタンの転化率の経時変化を表3に示す。

表3

電気炉温度 (℃)	原料ガス導入1時間後		原料ガス導入24時間後	
	転化率 (%)	触媒温度 (℃)	転化率 (%)	触媒温度 (℃)
500	48.4	576	10.4	581
600	80.0	599	58.8	624
700	91.7	617	91.7	620
800	97.5	677	98.0	678
900	98.5	750	97.9	775
1000	90.2	861	59.3	912

表3に示したように、触媒温度600～800℃の範囲では高いメタン転化率を維持し、かつ触媒劣化も抑制された。

次に、触媒担体が白金触媒の硫黄化合物に対する耐久性に及ぼす影響について調べた。担体には、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の5種類を用い、それぞれ1000℃で1時間空気中で熱処理した。これらの担体につき実験1と同じ条件で実験を行い、メタンの転化率の経時変化を表4に示した。

表 4

担体	原料ガス導入1時間後の メタン転化率(%)	原料ガス導入24時間後の メタン転化率(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97.5	98.0
TiO <sub>2</sub>	72.2	68.1
ZrO <sub>2</sub>	99.0	98.9
MgO	83.9	80.5
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.6	51.4

表4に示した通り、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>のみ硫黄化合物に対する触媒の耐久性が高い。SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>など酸性の高い担体ではコーク析出が著しく、TiO<sub>2</sub>、MgOなど担体の比表面積が低く触媒金属の分散性が低いものに関しても耐久性は乏しかった。

これに対し、高比表面積、高分散度を有するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は耐久性が高く、ZrO<sub>2</sub>に関しては比表面積、分散度ともに低いにも関わらず高い耐久性を示した。希土類元素を導入した安定化ジルコニアZrO<sub>2</sub>に関しても同様の傾向を示した。

#### 産業上の利用の可能性

以上のように本発明によれば、運転停止の際に触媒の温度が急速に上昇して耐温度限界を超え、触媒の活性を失わせてしまうことがない。従って、触媒に悪影響を与えることなく、かつ安全に水素製造装置を停止させることができる。また、運転停止の後、装置内に炭化水素系燃料が残留しないため、安全性を確保できる。

上記の例では、炭化水素系燃料にメタンを用いたが、他の炭化水素系燃料を用いたり炭化水素成分含有量が異なったりしてもよい。流量の値や比率は一例を示したもので、変更してもよい。例えば、都市ガスやL

P G 等は地域により成分が異なることがある。その場合、上記各気体の流量を適宜変更すればよい。触媒は白金族金属を用いたが、これに限定されるものではない。

触媒材料種によって硫黄被毒が問題になる場合には、炭化水素系燃料供給部に脱硫部などを適宜備えることができる。しかし、実施例 2 で説明したように、硫黄化合物に対して耐久性の高い白金を含有する改質触媒を用い、高温において水と空気の共存下で改質することにより、改質触媒の下流側に脱硫部を配置させる水素製造装置を実現することができる。これにより、脱硫の際、改質部の排熱やCO 变成部の熱を利用可能となり、ゼオライト系吸着剤を用いる脱硫部に比べ脱硫部のコンパクト化が可能となった。

## 請求の範囲

1. 少なくとも炭化水素系燃料と水と酸素を含有する酸化剤ガスとを原料とする触媒反応により水素含有ガスを生成する燃料電池発電システム用水素製造装置の運転方法であって、装置の運転を停止する際に、酸化剤ガスの流量は一定に維持したまま炭化水素系燃料の流量を下げてゆくとともに水の流量を上げてゆき、炭化水素系燃料の供給を停止した後に水と酸化剤ガスの供給を停止することを特徴とする水素製造装置の運転方法。
2. 改質触媒層、その上流に設けた予混合室および気化室を有する改質器、各々流量調整装置を有し前記予混合室に連結された炭化水素系燃料供給部および酸素を含有する酸化剤ガスの供給部、流量調整装置を有し前記気化室に連結された水の供給部、並びにそれぞれの流量調整装置を制御する制御装置を具備し、前記制御装置は、装置の運転を停止する際に、酸化剤ガスの流量は一定に維持したまま炭化水素系燃料の流量を下げてゆくとともに水の流量を上げてゆき、炭化水素系燃料の供給を停止した後に水と酸化剤ガスの供給を停止するように前記各流量調整装置を制御する水素製造装置。
3. さらに前記触媒層上流部の温度を検出する温度検知部を具備し、装置の運転を停止する際に、前記制御部は、前記温度検知部の検出する温度が下降しないとき水の流量の増加量を上げる制御を行うように構成された請求の範囲第2項記載の水素製造装置。
4. さらに前記触媒層上流部の温度を検出する温度検知部を具備し、装置の運転を停止する際に、前記制御部は、前記温度検知部の検出する温度が予め定めた上限値に達したとき水の流量の増加量を上げる制御を行うように構成された請求の範囲第2項記載の水素製造装置。

5. 前記触媒層は、少なくとも白金を含み、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種の金属の酸化物を脱硫剤として含む脱硫部が改質器より下流に設置されている請求の範囲第2項記載の水素製造装置。
6. 前記触媒の担体が酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも一方を含み、前記触媒層の温度600°C～800°Cで改質反応が行われる請求の範囲第2項記載の水素製造装置。
7. 前記脱硫剤が、 $V_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CuO$ 、および $ZnO$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第5項記載の水素製造装置。

FIG. 1

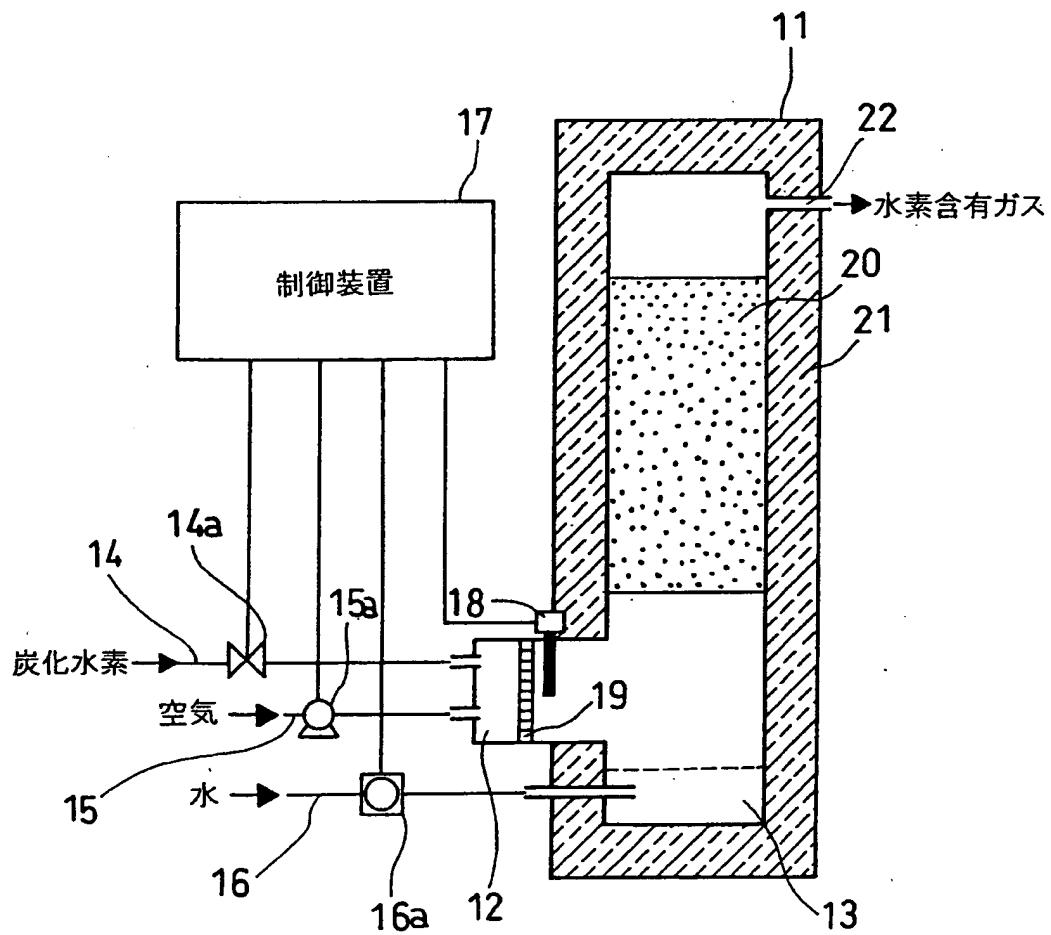


FIG. 2

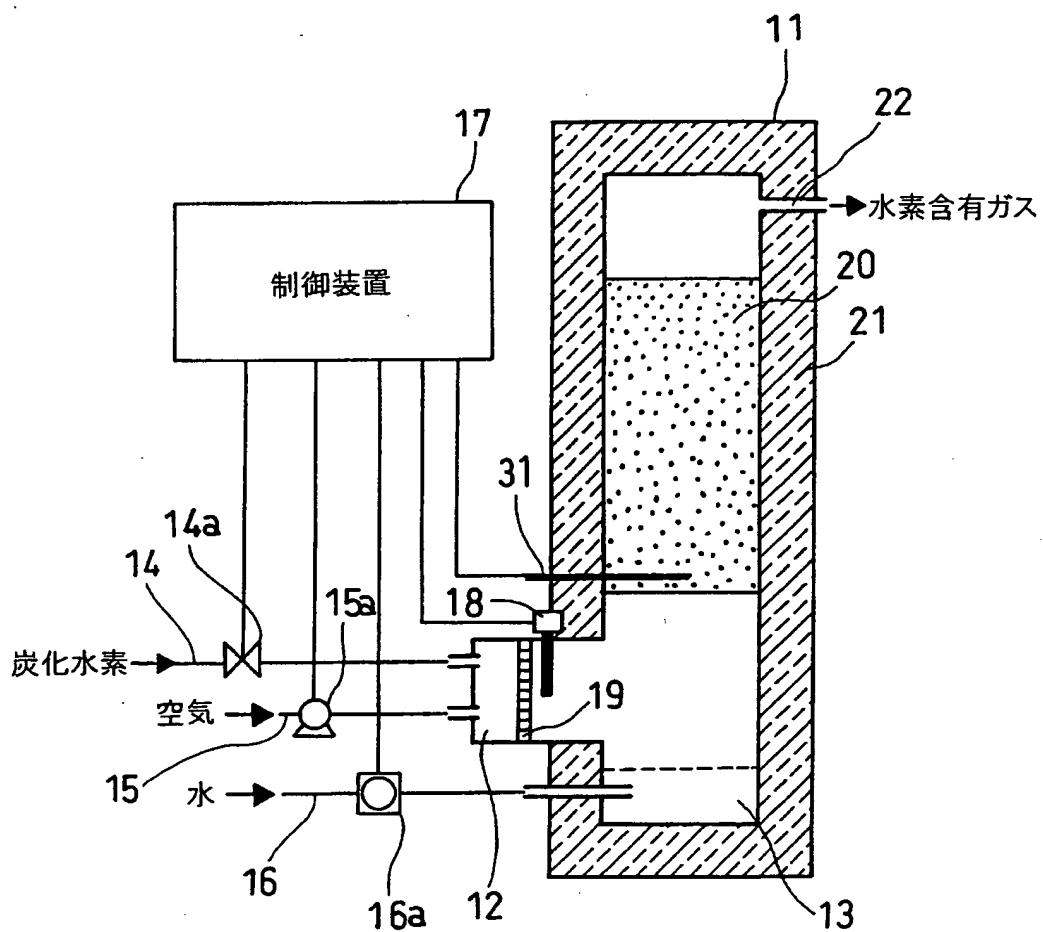
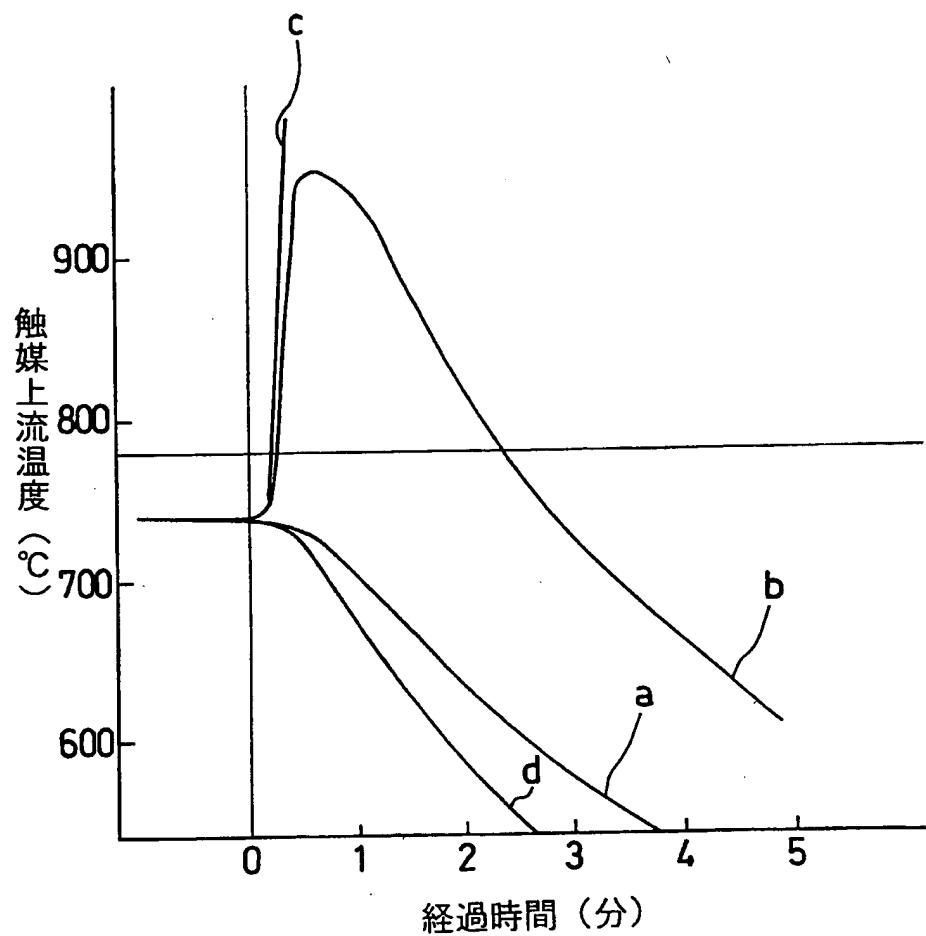


FIG. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/04, H01M8/06, C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/04, H01M8/06, C01B3/38Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2-132766, A (Yamaha Motor Co., Ltd.), 22 May, 1990 (22.05.90), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 2000-63104, A (Honda Motor Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), Claims (Family: none)	1-7
EA	JP, 2001-158602, A (Honda Motor Co., Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims (Family: none)	1-7
PA	JP, 2000-95504, A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

• Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 June, 2001 (19.06.01)	Date of mailing of the international search report 03 July, 2001 (03.07.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01M8/04, H01M8/06, C01B3/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01M8/04, H01M8/06, C01B3/38

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-132766, A (ヤマハ発動機株式会社) 22. 5月. 1990 (22. 05. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 2000-63104, A (本田技研工業株式会社) 29. 2月. 2000 (29. 02. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 19. 06. 01	国際調査報告の発送日 03.07.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 原 賢一 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP, 2001-158602, A (本田技研工業株式会社) 12. 6月. 2001 (12. 06. 01), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
PA	JP, 2000-95504, A (松下电工株式会社) 4. 4月. 2000 (04. 04. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7